

51

Int. Cl.:

C 09 k 11-76

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 22 f. 15

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1922 416

Aktenzeichen: P 19 22 416.9

Anmeldetag: 2. Mai 1969

Offenlegungstag: 20. November 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 3. Mai 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 726464

54

Bezeichnung: Leuchtstoff mit einer Erdalkalimetall-Halophosphatmatrix

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Westinghouse Electric Corp., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter:

Vtr: Stratmann, E., Dr.-Ing.,
Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

72

Als Erfinder benannt: Wachtel, Anselm, Parlin, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

gemäß Abs. 1 Nr. 1 d. v. 20. 5. 76

DT 1922416

Düsseldorf, 30. April 1969

WB 39,629
6933

Westinghouse Electric Corporation
Pittsburgh, Pennsylvania, V.St.A.

Leuchtstoff mit einer Erdalkalimetall-
Halophosphatmatrix

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Leuchtstoff, der sich in sehr wirksamer Weise durch ultraviolette Strahlung anregen läßt und dann eine blaugüne oder blaue Strahlung abgibt.

Erdalkalimetall-Halophosphatleuchtstoff (alkaline-earth metal halophosphate phosphor) stellt das mit der weitesten Verbreitung eingesetzte Leuchtmaterial dar. Ein Leuchtstoff dieser Art wird beispielsweise in der US-Patentschrift 2 488 733 beschrieben. Der allgemein in Leuchtstofflampen verwendete Leuchtstoff wird durch Antimon oder Antimon und Mangan aktiviert. Dieser Leuchtstoff weist die kristalline Struktur des natürlich vorkommenden Minerals Apatit auf, der einen hexagonalen Kristallaufbau hat. Dieser Materialaufbau läßt sich allgemein durch die Formel



ausdrücken, wobei M für ein oder mehrere Erdalkalimetalle, X für ein oder mehrere der Halogen, im allgemeinen ein Fluor-Chlor-Gemisch, steht. Dieses Material wird auch als Halophosphat-Leuchtstoff mit Apatitstruktur bezeichnet.

909847/1026

Bei der Entwicklung von Leuchtstoffen hat sich die Aufmerksamkeit in jüngerer Zeit der Herstellung von Leuchtstoffen zugewandt, mit denen eine wirkungsvolle Erzeugung sichtbaren Lichts schmaler Bandbreite bei einer charakteristischen Wellenlänge erfolgt, wenn der Leuchtstoff durch ultraviolette Strahlung angeregt wird. Die charakteristische Bandbreite wird allgemein als "Halbbreite" (half-width) bezeichnet und durch Messung der Bandbreite bei einer Emissionsintensität bestimmt, die die Hälfte der Maximum- oder Spitzenemissionsintensität beträgt. Bekannt ist dabei die gute Einsetzbarkeit von Selten-Erdmetallen für die Herstellung von linienemittierenden oder Licht schmaler Bandbreite emittierenden Leuchtstoffen unterschiedlichen Aufbaus.

Zur Verbesserung der Leuchtstoffwirksamkeit sind verschiedene dreiwertige Selten-Erdmetalle wie Terbium und Cer in kleinen Mengen zu Halophosphatstoffen zugegeben worden. Zweiwertiges Europium ist als wirksamer und brauchbarer Aktivator für verschiedene Phosphatstoffe bekannt.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist die Schaffung eines wirkungsvollen Leuchtstoffes, der sich in wirksamer Weise durch ultraviolette Strahlung anregen läßt, eine Emission hat, so daß der Scheitelwert der emittierten Wellenlänge im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums liegt, und eine spektrale Energieverteilung mit schmaler Halbbreite aufweist.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist ein Leuchtstoff mit Erdalkalimetall-Halophosphataufbau erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Halogen wenigstens einer der Stoffe Fluor, Chlor und/oder Brom ist und daß der Leuchtstoff einen aktivierenden Anteil an zweiwertigem Europium enthält.

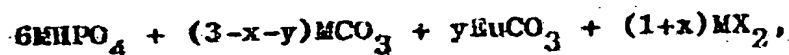
Die Erfindung wird nachstehend zusammen mit weiteren Merkmalen anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der zugehörigen Zeichnung erläutert. Darin zeigen:

BAD ORIGINAL

909847/1026

- Fig. 1 eine grafisch Darstellung der Abhängigkeit der relativen Energi von der Wellenlänge für das Emissionsspektrum eines Strontiumchlorophosphats entsprechend einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung; und
- Fig. 2 eine grafische Darstellung der relativen Ausbeute bei 447 nm in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung für Strontiumchlorophosphat als bevorzugtem Ausführungsbeispiel eines Leuchtstoffes nach der vorliegenden Erfindung.

Zur Herstellung der Halophosphatverbindung nach der vorliegenden Erfindung können verschiedene Rohstoffkomponenten verwendet werden, um die erforderlichen Anteile an Erdalkalimetall, Phosphatradikal und Halogen zu liefern. Ein geeignetes Ausgangsgemisch für die Herstellung von mit Europium aktiviertem Halophosphat hat die Formel:



worin M für das Erdalkalimetall und X für das Halogen steht, x von Null bis (3-y) verändert werden kann und y einen Wert hat, so daß der vorbestimmte Anteil an aktivierendem Metall zur Verfügung gestellt wird. Dieses Ausgangsgemisch liefert das Europium-aktivierte Halophosphat nach der vorliegenden Erfindung. x liegt in der Praxis allgemein zwischen 0,03 bis 0,42, vorzugsweise zwischen 0,06 und 0,12, so daß der Phosphor um 1 bis 2 Atomprozent über der Menge an Phosphor vorhanden ist, die sich mit dem in dem Ausgangsgemisch in sauerstoffhaltigen Verbindungen befindlichen Metall als Orthophosphat vereinigen könnte.

Ferner wurde gefunden, daß ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung des Leuchtstoffes nach der vorliegenden Erfindung darin besteht, dem üblicherweise Ausgangsgemisch weitere Mengen an Erdalkalimetall und Halogen wie etwa Erdalkalihalogenid zuzufügen, was offenbar als Flußmittel zur Verbesserung der Kristallinität und der Emissionsintensität der Verbindung dient.

Beispiel I:

Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung wird in das richtige Verhältnis der Bestandteile für die Bildung einer Halophosphatverbindung lieferndes Ausgangsgemisch durch Mischung von 0,6 Mol SrHPO_4 , 0,27 Mol SrCO_3 , 0,11 Mol SrCl_2 und 0,02 Mol EuCO_3 hergestellt. Diesem Ausgangsgemisch werden weiter 0,25 Mol SrCl_2 zugegeben, das beim Erhitzen als Flußmittel dient. Der Ausgangsstoff wird dann in einer reduzierenden Atmosphäre von beispielsweise 90% Stickstoff und 10% Wasserstoff etwa 3 Std. lang bei Temperaturen von 900 bis 1200°C , vorzugsweise bei einer Temperatur von 1100°C , erhitzt. Durch die reduzierende Atmosphäre wird sichergestellt, daß das Europium im zweiwertigen Zustand in den Leuchtstoff eingebaut wird.

Durch den Zusatz des Strontiums und Chlors als Strontiumchlorid wird die relative Leuchthelligkeit des Leuchtstoffes bis zu etwa 70% verbessert. Das ist der schädlichen Wirkung der Einstellung eines größeren Metall-/Phosphor-Verhältnisses für das Ausgangsgemisch gegenüberzustellen, die auftritt, wenn das Erdalkalimetall nicht als Halogenid zugegeben wird.

Vorzugsweise wird das zusätzliche Strontiumchlorid dem Ausgangsgemisch in einer solchen Menge zugegeben, daß es etwa 20 Atomprozent des gesamten Strontiums des Ausgangsmaterials bildet. Die günstigen, durch Herstellung der Verbindung aus einem Ausgangsstoff mit überschüssigem Strontium und Chlor, die in Form von Strontiumchlorid zugeführt werden, erzielten Resultate werden auch dann noch erhalten, wenn das Strontiumchlorid in einer Menge zugegeben wird, die mindestens 10 Atomprozent des insgesamt in dem Ausgangsstoff enthaltenen Strontiums ausmacht.

Wenngleich die Halophosphatverbindung mit großen Überschüssen von in dem Ausgangsgemisch in Form von Erdalkalimetallhalogenid enthaltenem Erdalkalimetall und Halogen hergestellt werden kann, so wird zusätzliches Erdalkalimetallhalogenid vorzugsweise doch nicht in einer Menge eingebaut, bei der das Halogenid mehr als 50 Atomprozent des insgesamt in dem Ausgangsgemisch enthaltenen Stronti-

ums ausmachen würde. Beim Arbeiten mit groben Überschüssen an Erdalkalihalogeniden wird in Leuchtstoff mit großen nadelartigen Kristallen erhalten. Bei Verwendung des Halogenids als Flußmittel bleibt ein Teil des in dem Ausgangsgemisch enthaltenen Europiums in dem Halogenid, mit dem es dann - wie das nachstehend erläutert wird - beim späteren Auslaugen (leaching) entfernt wird. Wenngleich in dem vorstehenden Beispiel etwa 0,02 Mol EuCO_3 in dem Ausgangsgemisch enthalten sind, so enthält die endgültige Verbindung $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ - wie sich das durch Röntgenstrahlenfluoreszenz bestimmen läßt - nur etwa 0,015 Grammatom Europium, so daß das Grammatomverhältnis von Europium zu dem gesamten Metall, d.h., das Verhältnis von Europium zu der Gesamtmenge an Europium plus Strontium, $1,5 \times 10^{-2}$ beträgt. Europium ist somit in dem Ausgangsgemisch in einer Menge enthalten, die etwa ein Drittel über der Menge an Europium liegt, die als Aktivator in die Halophosphatverbindung eingebaut ist. Wenngleich im übrigen auf das zusätzliche Strontiumchlorid als Flußmittel Bezug genommen wird, so wird doch eine kleine Menge des von dem zusätzlichen Strontiumchlorid abgegebenen Strontiums, d.h., etwa 0,005 Grammatom Strontium, in die Halophosphatverbindung eingebaut. Das Grammatomverhältnis von Strontium plus Europium zu Phosphor in der mit Flußmittel behandelten endgültigen Verbindung ist das gleiche wie das Verhältnis von Metall zu Phosphor in der üblichen, den Aufbau von Apatit aufweisenden stöchiometrischen Halophosphatverbindung, d.h., ein 5:3-Verhältnis.

Die Verwendung von überschüssigem Strontiumchlorid führt zu einem gesinterten Material, das nach dem Abkühlen zerkleinert und mit destilliertem Wasser ausgelaugt wird, um restliches lösliches Strontiumchlorid zu entfernen. Der nach dem Auslaugen zurückbleibende pulverförmige Leuchtstoff kann durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von beispielsweise 0,037 mm (400 mesh) geschickt werden und besteht dann aus Partikeln in Form hexagonaler Prismen, deren Größe im Bereich von etwa 3 bis 20 μ für eine Kristallfläche liegt. Nach dem Waschen und Trocknen zeigt der Leuchtstoff infolge durch das Ultraviolett langer Wellenlänge, das normalerweise im Tageslicht enthalten ist, angeregter Fluoreszenz

in hell bläulich-weiße Deckfarbe (body color). Das Emissionsspektrum der mit Strahlungen von 254 nm Wellenlänge angeregten, mit zweiwertigem Europium aktivierten Strontiumhalophosphatverbindung ist in Fig. 1 wiedergegeben, wobei die Scheitelemission bei etwa 446,5 nm liegt. Das Anregungsspektrum ist mit Fig. 2 veranschaulicht. Die emittierte Energie ist in ausreichendem Maße in einem um diesen Scheitel herum angeordneten Band konzentriert, das eine Halbbreite von etwa 33 nm hat.

Beispiel II:

Der Leuchtstoff kann auch durch gründliche Mischung von etwa 0,6 Mol SrHPO_4 , etwa 0,28 Mol SrCO_3 , etwa 0,1 Mol SrCl_2 und etwa 0,015 Mol EuCO_3 hergestellt werden. Dieser Ausgangsstoff wird entsprechend dem Beispiel I in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzt bzw. gebrannt. In diesem Beispiel wird das gesamte in dem Ausgangsstoff enthaltene Strontiumchlorid in die mit zweiwertigem Europium aktivierte Strontiumchlorophosphatverbindung eingebaut. Die Wellenlänge der Scheitelemission und ebenso die Halbbreite dieses Materials haben jeweils dieselben Werte, wie sie bei dem entsprechend Beispiel I hergestellten Leuchtstoff gefunden wurden.

Beispiel III:

Gemäß einem weiteren Beispiel wird ein Ausgangsgemisch aus etwa 0,6 Mol SrHPO_4 , etwa 0,28 Mol SrCO_3 , etwa 0,09 Mol SrCl_2 , etwa 0,01 Mol SrF_2 und etwa 0,015 Mol EuCO_3 hergestellt. Das Ausgangsgemisch wird in der vorstehend erläuterten Weise erhitzt bzw. gesintert (fired), so daß man einen Strontiumchlorofluorophosphat-Leuchtstoff erhält.

In den vorstehenden Beispielen können die Strontiumverbindungen ganz oder teilweise durch ähnliche Barium- und/oder Calciumverbindungen ersetzt sein, um den Halophosphataufbau $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\text{X}$ zu erhalten, in dem M das Erdalkalimetall ist. Die in dem Ausgangsgemisch der vorstehend in Beispiel I verwendeten speziellen Verbindungen stellen lediglich bevorzugt Beispiele dar, und andere Erdalkalimetallverbindungen sowie andere phosphorhaltige Verbindungen, wie sie für die Herstellung des Halophosphataufbaus als geeignet bezeichnet werden.

kannt sind, können in geeigneten Anteilen bei der Herstellung des Leuchtstoffes nach der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Die chlorhaltigen Verbindungen der vorstehenden Beispiele können ganz oder teilweise durch ähnliche bromhaltige Verbindungen und/oder fluorhaltige Verbindungen ersetzt werden, um den Halophosphatleuchtstoff zu bilden.

Bei der Herstellung des Halophosphatleuchtstoffes entsprechend den vorstehenden Beispielen ist es wichtig, daß das Ausgangsgemisch in einem Behälter erhitzt bzw. gesintert wird, der mit dem Ausgangsgemisch nicht reagiert, und es wurde gefunden, daß Tonerd-behälter dieser Forderung genügen.

Die folgende Tabelle veranschaulicht, welche Auswirkung auf das Emissionsverhalten des Leuchtstoffes die Verwendung unterschiedlicher Prozentsätze an Barium und Calcium anstelle von Strontium bei der Herstellung des Chlorophosphat-Beispiels entsprechend den Ausführungsbeispielen I und II hat.

% Sr	% Ba	% Ca	Scheitelwellenlänge (nm)	Halbbreite (nm)
--	--	100	452	37,5
--	100	--	436	38
80	--	20	448,5	40,5
20	--	80	457	42
80	20	--	448	37
20	80	--	464	85
60	20	20	451	56
33,3	33,3	33,3	458	80

Allgemein läßt sich beobachten, daß Gemische des Erdalkalimetalls in dem vorliegenden Halophosphatleuchtstoff zu einer Emission mit längerer Scheitelwellenlänge, ferner mit breiterer Halbbreite führen.

Das in dem Erdalkalimetall-Halophosphatstoff eingebaut Europium wird vorzugsweise als zweiwertiges Europium zugegeben, etwa durch

Zugab von Europiumcarbonat, wie das in den vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen angegeben wurde. Jedoch kommen anstelle des Europiumcarbonats andere Europiumverbindungen infrage, in denen sich das Europium im dreiwertigen Zustand befindet, wie etwa Europiumoxid, Europiumchlorid oder Europiumsalze, die in das Oxid zerlegbar sind. Bei Verwendung von das dreiwertige Europium wie etwa Eu_2O_3 enthaltenden Verbindungen reduziert die bei dem Erhitzungs- oder Sinterprozeß verwendete reduzierende Atmosphäre das Europium in den zweiwertigen Zustand.

Wenn die Reduktion des Europiums in den zweiwertigen Zustand in dem Stoff unvollständig ist, wie sich das durch eine gelbliche Deckfarbe bemerkbar macht, so empfiehlt sich ein Nacherhitzen oder Nachbrennen des ausgelaugten Stoffes in einer reduzierenden Atmosphäre. Dabei ist ein Erfolg eher zu erwarten, wenn große Chargen verarbeitet werden. Es ließ sich auch feststellen, daß es vorteilhaft ist, das ausgelaugte Erzeugnis mit etwa 1 Gew% Ammoniumchlorid zu mischen und dann das erhaltene Gemisch beispielsweise in einer 99% N_2 -1% H_2 -Atmosphäre etwa 1 Std. lang bei ungefähr 1100°C nachzuerrhitzen. Im Anschluß an das Nacherhitzen wird der Stoff vorzugsweise erneut gewaschen und dann gemahlen, um ihn für die weitere Verwendung in einen pulverförmigen Zustand zu bringen.

Die vorstehenden Ausführungsbeispiele enthielten beispielshalber einen speziellen Anteil an Europium. Der Anteil an in dem Leuchtstoff enthaltenem Europium kann zwar schwanken, vorzugsweise soll das Grammatomverhältnis von Europium zu der in dem Leuchtstoff enthaltenen gesamten Metallmenge, d.h., Europium plus Erdalkalimetall, zwischen etwa $3,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3,5 \cdot 10^{-2}$ liegen.

Die charakteristische Scheitelemission des Leuchtstoffes wird in dem Beispiel bei Verwendung von Brom oder Fluor anstelle des Chlors nur geringfügig geändert. Wird in den vorstehenden Beispielen etwa Strontiumbromid anstelle von Strontiumchlorid verwendet, so liegt die Scheitelemission bei etwa 447 nm. Ein Ausführungsbeispiel mit Calciumbromphosphat weist eine Scheitel- oder Spitzenemission von etwa 457 nm auf. Ein entsprechend den vorstehenden Beispielen hergestelltes Bariumbromphosphat hat eine Scheitel-

oder Spitzenmission von etwa 437 nm.

Wenngleich durch den Einbau von zusätzlichem Erdalkalimetallhalogenid in den Ausgangsstoff ein verbesserter Leuchtstoff erhalten wird, so hat sich die Verwendung von Erdalkalimetallfluorid wegen seines höheren Schmelzpunktes und der Schwierigkeit, das Erdalkalimetallfluorid nach dem Erhitzen von dem Leuchtstoff zu trennen, doch nicht als so günstig wie die Verwendung der anderen Halogenide erwiesen. In dem Beispiel II kann Strontiumfluorid ohne weiteres das Strontiumchlorid ersetzen, wobei der als Endergebnis erhaltene Leuchtstoff dann eine Scheitelemission von etwa 433 nm aufweist.

Es wurde auch festgestellt, daß sich eine weitere Verbesserung der relativen Leuchthelligkeit des Leuchtstoffes sowie eine erhöhte Stabilität der Lichtausbeute nach dem Kühlen dadurch erzielen läßt, daß das in dem Rohgemisch enthaltene Strontium durch Aluminium in einer solchen Menge ersetzt wird, daß das Grammatomverhältnis von Aluminium zu dem in dem Phosphor insgesamt enthaltenen Metall, d.h., Erdalkalimetall plus Europium plus Aluminium, zwischen etwa 0,01 bis 0,03 liegt. Vorzugsweise wird das Aluminium als $Al_2(OH)_3$ zugegeben, jedoch können ebenso andere leicht in das Oxid zerlegbare Aluminiumverbindungen eingesetzt werden.

Der Erdalkalimetall-Halophosphatstoff wird durch Erhitzen des Ausgangsstoffes bei einer Temperatur von etwa 900 bis 1200° C hergestellt, wobei diese Temperatur hoch genug ist, um den Einbau des Aktivators in das Halophosphatgefüge zu ermöglichen, und über den Schmelzpunkt des Halogenidflußmittels liegt. Die höheren Erhitzungstemperaturen ergeben etwas größere Phosphorpartikel als sie bei niedrigeren Erhitzungstemperaturen entstehen. Die Erhitzungsdauer hängt von der Größe der Charge ab. Dabei wurde wenigstens eine Stunde Erhitzungszeit im allgemeinen als ausreichend gefunden, um das Europium vollständig in den zweiwertigen Zustand zu überführen, wie sich das durch Verschwinden der gelblichen Farbe in dem erhitzten Stoff anzeigt. Die längere Erhitzungszeit wirkt sich günstig zur Verbesserung bei der Kristallisierung des Stoffes aus.

909847/1026

Patentanspruch:

ORIGINAL INSPECTED

P a t e n t a n s p r u c h

1. Leuchtstoff mit Erdalkalimetall-Halophosphatmatrix, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogen wenigstens einer der Stoffe Fluor, Chlor und/oder Brom und ist und daß der Leuchtstoff einen aktivierenden Anteil an zweiwertigen Europium enthält.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetall Strontium ist.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grammatomverhältnis von Europium zu dem insgesamt in dem Stoff enthaltenen Metall zwischen $3,5 \times 10^{-3}$ und $3,5 \times 10^{-2}$ liegt.
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grammatomverhältnis von Europium zu Europium plus Erdalkalimetall in dem Stoff etwa $1,5 \times 10^{-2}$ beträgt.
5. Leuchtstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile des Stoffes den Aufbau $M_5(PO_4)_3X:Eu^{2+}$ haben, wobei M das Erdalkalimetall und X das Halogen ist.
6. Leuchtstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Erdalkalimetalls durch Aluminium in einer solchen Menge ersetzt ist, daß das Grammatomverhältnis von Aluminium zu dem in dem Stoff insgesamt enthaltenen Metall zwischen etwa 0,01 und 0,03 liegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmetall, das Phosphatradikal, das Halogen und das Europium in Anteilen, wie sie für den Leuchtstoff erforderlich sind, bildend Ausgangsgleichkomponenten miteinander gemischt werden, dem dabei erhaltenen Ausgangsgemisch weiteres Erdalkalimetall und das Halogen als Erdalkaliallhalogenid in einer

solchen Menge zugegeben wird, daß das Halogenid wenigstens 10 Atomprozent des insgesamt in dem Ausgangsgemisch enthaltenen Erdalkalimetalls ergibt, das dabei erhaltene Gemisch in einer reduzierenden Atmosphäre bei einer vorgegebenen Temperatur für eine vorgegebene Zeit erhitzt wird, die ausreicht, um den Stoff zu bilden, und überschüssiges Erdalkalimetallhalogenid aus dem erhitzten Stoff gelöst wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Erdalkalimetallhalogenid dem Ausgangsgemisch in einer Menge zugegeben wird, so daß es etwa 20 Atomprozent des insgesamt in dem Ausgangsgemisch enthaltenen Erdalkalimetalls bildet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Ausgangsgemisch ein bis zwei Atomprozent Phosphor mehr als die Phosphormenge enthalten sind, die sich mit dem Metall, das ^{sich} in sauerstoffhaltigen Stoffen in dem Ausgangsgemisch befindet, zu Orthophosphat verbinden kann.
10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Erdalkalimetallhalogenid dem Ausgangsgemisch in einer Menge zugegeben wird, so daß das Halogenid von 10 bis 50 Atomprozent des insgesamt in dem Gemisch enthaltenen Erdalkalimetalls ergibt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Europium in dem Ausgangsgemisch in einer Menge enthalten ist, die etwa ein Drittel über der vorzugsweise in den Stoff eingebauten Europiummenge liegt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Matrixmetalls Aluminium in einer solchen Menge ist, daß das Grammatomverhältnis von Aluminium zu insgesamt in dem Stoff enthaltenem Metall zwischen etwa 0,01 bis 0,03 liegt.

909847/1026

ORIGINAL INSPECTED

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslösen des überschüssigen Erdalkalimetalls durch Auslaugen des erhitzten Stoffes mit destilliertem Wasser erfolgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen bei einer Temperatur von 900°C bis 1200°C wenigstens eine Std. lang erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 1100°C beträgt und die Erhitzung drei Std. dauert.

EE/gb 3

